# Über den Mechanismus der Nitrosierung.

---

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Fakultät
der Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität
zu Bonn.

---

Vorgelegt
von
Kurt Messner
aus Wuppertal-Elberfeld.

---

Bonn 1936
Anton Brand, Bonn.

Gedruckt
mit Genehmigung der philosophischen Fakultät
der Universität Bonn.

Berichterstatter: Prof. Dr. Robert Wizinger.
Prof. Dr. Dr. h. c. Paul Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

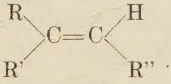
Meiner lieben Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

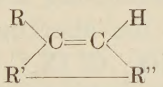
https://archive.org/details/IA41546416_0027

# THEORETISCHER TEIL.

Aromatischen Charakter haben alle diejenigen Aethylenderivate, welche an einem C-Atom nichtionoid zu addieren vermögen und am anderen C-Atom schwach positiviert sind.[1]) Die allgemeine Formel dieser Aethylene ist



Hierbei bedeuten R und R' Reste, die dem mit ihnen verbundenen C-Atom einen schwach positiven Charakter verleihen; unter Umständen kann einer der beiden Reste auch ein Wasserstoffatom sein. R'' ist ein Rest, welcher die nichtionoide Additionsfähigkeit des mit ihm verbundenen C-Atoms nicht zu stark herabsetzt. Die Reste R' und R'' können auch miteinander verbunden sein, sodaß cyklische Verbindungen vorliegen.



Verbindungen dieses Typs sind beispielsweise Benzol, Phenol, Dimethylanilin, Phenylmethylpyrazolon u. a.

---

[1]) R. Wizinger Habilitationsschrift Bonn 1922 (Theorie des aromatischen Charakters.)

P. Pfeiffer und R. Wizinger Ann. 461. 132. (Mechanismus der Halogensubstitution.)

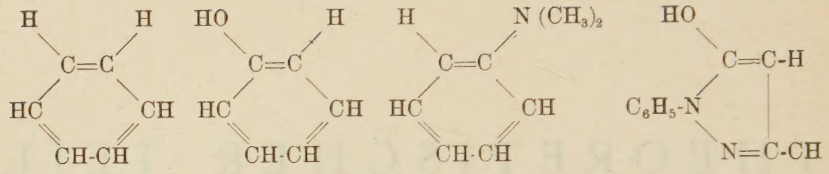
J. Bulich Dissertation (Mechanismus d. Nitrierung.

O. Dreyfuss Dissertation Bonn 1933 (Kondensationsreaktionen).

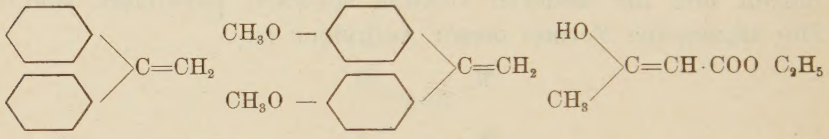
M. Coenen Dissertation Bonn 1935 (Mechanismus der Friedel-Crafts'schen Reaktion).

A. Bellefontaine Dissertation Bonn 1935 (Mechanismus der Kondensationsreaktionen).

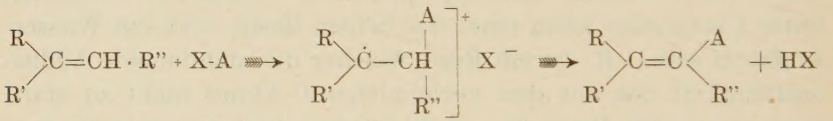
B. Cyriax Dissertation Bonn 1935 (Mechanismus der Azokuppelung).



Aethylenderivate ohne Ringschluß mit aromatischem Charakter sind z. B. as. Diphenylaethylen, as. Dianisylaethylen, die Enolform des Acetessigesters:



Der Mechanismus der Substitutionsreaktionen ist ganz allgemein folgender:

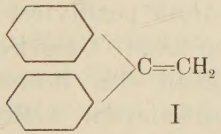


A bedeutet eine Gruppe, welche sich nichtionoid an ein Aethylenkohlenstoffatom addieren kann, und X ein Atom oder eine Gruppe, welches in ein negatives Ion überzugehen vermag. X-A kann z. B. sein: Br-Br, $O_2NO$-$NO_2$, Cl $[N_2C_6H_5]$ u. a. mehr. Die salzartige Zwischenstufe geht nur dann selbsttätig unter Säureabspaltung in das Substitutionsprodukt über, wenn das α-C-Atom schwach positiviert ist; denn nur bei schwacher Positivierung ist in dem Salz der Wasserstoff am β-C-Atom beweglich.[2]) Ist jedoch das α-C-Atom stark positiviert, so ist im salzartigen Zwischenprodukt das Wasserstoffatom kaum mehr beweglich; die Reaktion bleibt dann beim Zwischenprodukt stehn.

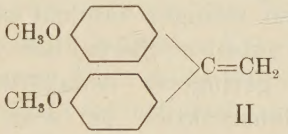
Es bedarf dann säureabspaltender Mittel um dasselbe in das Substitutionsprodukt zu überführen. Man hat es somit in der Hand, durch geeignete Positivierung des α-C-Atoms dem

[2]) Nähere Erläuterungen hierzu siehe Dissertation von Cyriax (s. O.).

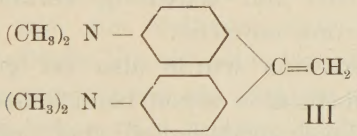
Zwischenprodukt jeden gewünschten Grad von Beständigkeit zu verleihen und so den Substitutionsvorgang im einzelnen genau zu verfolgen. Als besonders geeignet zum Studium dieser Vorgänge erwiesen sich asymetrische Diarylaethylene. Durch Einführung positivierender Auxochrome in die Benzolkerne, läßt sich die Positivierung des α-C-Atom weitgehend abstufen und damit die Lebensdauer der Zwischenprodukte entsprechend beeinflussen. Bei der Einwirkung von Brom auf Diphenylaethylen I) entsteht das Substitutionsprodukt augenblicklich; das Zwischenprodukt ist kaum zu beobachten. Beim Dianisylaethylen II) ist das Zwischenprodukt schon deutlich zu sehen; es zerfällt erst im Laufe mehrerer Sekunden. Das Tetramethyldiaminodiphenylaethylen III) schließlich gibt ein Zwischenprodukt, das sich in seinem Zustand isolieren läßt:




I

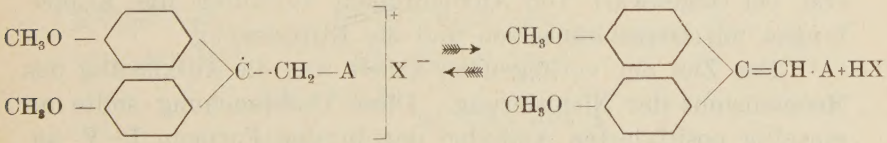



II

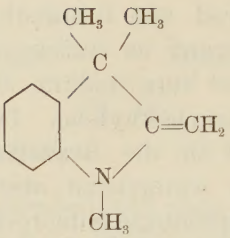



III

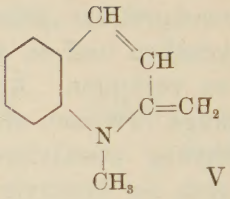
Die Zwischenprodukte aus Diphenyl- und Dianisylaethylen sind nur beständig in stark saurer Lösung, wo das Gleichgewicht zu ihren Gunsten beeinflußt wird z. B.:




Sehr beständige Zwischenprodukte sind erhältlich aus sehr stark positivierten Aethylenen wie 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (E. Fischer'sche Base IV), N-Methyl-2-methylendihydrochinolin (V) u. a. m.:



IV



V

Ob eine Verbindung X-A mit einem einseitig positiviertem Aethylenderivat ein salzartiges Zwischenprodukt und weiterhin ein Substitutionsprodukt liefert, hängt einmal von der Natur des Aethylens, zum zweiten von der Natur des Restes A ab. Mit steigender Positivierung des α-C-Atoms nimmt auch die Fähigkeit des β-C-Atoms zu, nichtionoid zu addieren.[3]) Je leichter sich der Rest A an ein ungesättigtes C-Atom anzulagern vermag, umso weniger braucht das α-C-Atom positiviert zu sein, damit die Substitutionsreaktion verlaufen kann. Umgekehrt wird im Falle geringerer Anlagerungsfähigkeit des Restes A die Substitutionsreaktion bei schwach positivierten Aethylenderivaten gar nicht oder nur schwierig verlaufen und erst bei stärkerer Positivierung eintreten.

Bei Benzolderivaten würde also bei guter Anlagerungsfähigkeit von A Substitution schon beim Benzol selbst eintreten. Bei geringerer Anlagerungsfähigkeit aber erst, wenn positivierende Auxochrome eingeführt sind, wie z. B. HO-, $(CH_3)_2$ N- u. ä. Substitutionsreaktionen, welche schon beim Benzol selbst verlaufen, sind z. B. die Bromierung, Nitrierung und Sulfurierung; erst bei Gegenwart von Auxochromen verlaufen die Kuppelungen mit Diazoniumsalzen und die Nitrosierung.

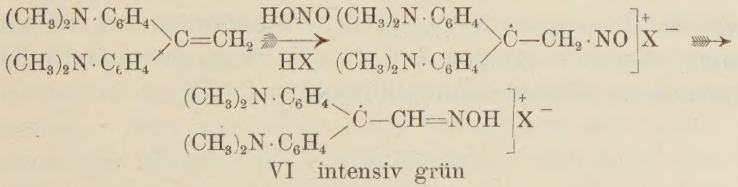
Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Aufklärung des Mechanismus der Nitrosierung. Diese Untersuchung sollte an einseitig positivierten Aethylen der in den Formeln I—V angedeuteten Art durchgeführt werden.

Da auch bei den Untersuchungen über den Mechanismus der Halogenisierung und Nitrierung nur bei stärker positivierten

[3]) Näheres s. Dissertation Cyriax (s. o.).

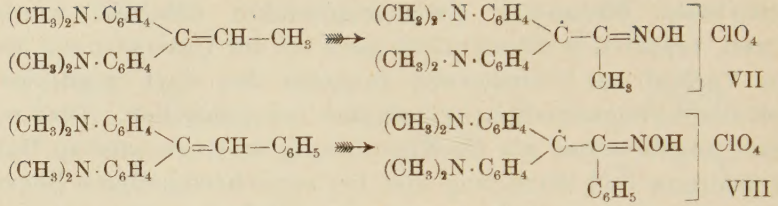
Aethylenen beständige Zwischenprodukte erhalten worden waren, erschien es zweckmäßig auch bei der Untersuchung über den Verlauf der Nitrosierung zunächst das stark positivierte Tetramethyldiaminodiphenylaethylen heranzuziehen. Dies war umso angebrachter als die Nitrosierung im Gegensatz zu Halogenisierung und Nitrierung erst bei auxochromhaltigen Benzolderivaten glatt verläuft.

Tatsächlich gelang auch bei dem genannten Aethylen die Isolierung des gesuchten Zwischenproduktes. Wird das Aethylen in Eisessig mit der aequivalenten Menge Amylnitrit zusammengebracht, so schlägt die blaue Farbe der Aethylenlösung in intensiv grün um, und auf Zusatz von Natriumperchlorat scheidet sich nach einiger Zeit das Perchlorat des nitrosierten Aethylens in wunderschön, metallisch grün glänzenden Nadeln aus. Statt mit Amylnitrit kann die Nitrosierung auch mit Natriumnitrit durchgeführt werden. Zur Erzielung einer guten Ausbeute darf in diesem Falle nicht zuviel Eisessig angewandt werden, und das Produkt bedarf noch einer allerdings einfachen Reinigung. Das Perchlorat ist auffallend beständig. Es läßt sich aus Methanol ohne Zersetzung umkristallisieren. Aliphatische Nitrosoverbindungen bei welchen sich neben der Nitrosogruppe noch ein H-Atom am Kohlenstoff befindet, lagern sich bekanntlich äußerst leicht in Isonitrosoverbindungen um. Aus diesem Grunde muß angenommen werden, daß auch hier sofort eine Umwandlung in ein Isonitrosoprodukt vor sich geht:



VI intensiv grün

Auch bei den Tetramethyldiaminodiphenyl-β-methyl- und β-phenylaethylen gelang die Isolierung der tieffarbigen Zwischenprodukte in außerordentlich glatter Weise.

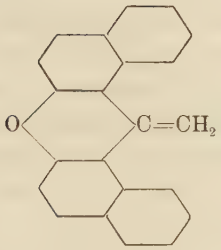


In beiden Fällen wurde nitrosiert mit Natriumnitrit und Eisessig, und das gut kristallisierende Perchlorat mit Natriumperchlorat ausgefällt. Bemerkenswert ist, daß die Verbindungen VII und VIII in Lösung intensiv blau sind, während VI, das Derivat des unsubstituierten Aethylens, intensiv grün ist. Erwähnt werden muß ferner, daß das Methyl- und das Phenylderivat hitzeempfindlicher sind als VI, sodaß ein Umkristallisieren aus heißem Methanol nicht möglich ist. Das dem Perchlorat VIII entsprechende Chlorid wurde ebenfalls isoliert.

Durch diese Versuche ist bewiesen, daß auch die Nitrosierung so verläuft, daß sich die Nitrosogruppe nichtionoid an ein C-Atom anlagert, während das Anion ionoid von dem anderen C-Atom addiert wird.

Nach dem es beim Tetramethyldiaminodiphenylaethylen und seinen Derivaten gelungen war, wie bei der Untersuchung der Halogenisierung, Nitrierung und Azokupplung, auch bei der Nitrosierung das beständige Zwischenprodukt zu fassen, war es interessant festzustellen, ob bei weniger stark positivierten Aethylen unmittelbar das Substitutionsprodukt entstehen würde. Nach dem Ergebnis der früheren Untersuchungen erschien das Dianisylaethylen, geeignet; außerdem wurde herangezogen das vor einiger Zeit von R. Wizinger und R. Knipp synthetisierte Methylendinaphtoxanthen[1]) (IX):

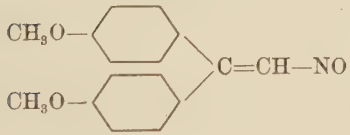
[1]) R. Wizinger und R. Knipp, unveröffentlicht.

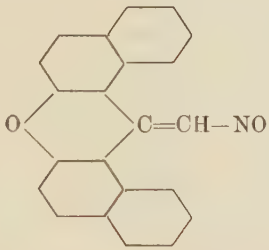



IX

Diese Methylenverbindung ist gleichfalls nur mäßig stark positiviert.

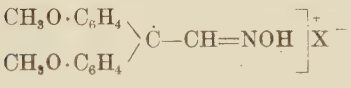
Bei sehr vorsichtigem Arbeiten (näheres im Versuchsteil) in Eisessig mit Natriumnitrit wurden auch tatsächlich zwei nitrosierte Produkte erhalten. Die Produkte waren zunächst nicht rein, und die völlige Reinigung war sehr schwierig und verlustreich. Sie wurde nur beim Derivat des Dianisylaethylens durch geführt. Das Derivat des Methylendinaphtoxanthens wurde, wie weiter unten erörtert werden soll, zum Dinaphtoxanthon abgebaut. In beiden Fällen waren Nitrosoaethylene zu erwarten:



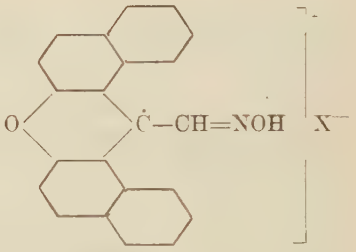




Solche Stoffe müssten tieffarbig sein. Aliphatische Nitrosokörper sind schon blau, Nitrosobenzol ist grün, Nitrosodimethylanilin intensiv grün. Für Nitrosoaethylene der angegebenen Konstitution darf man auch tiefere und intensivere Farbe voraussetzen. Nun sind aber beide Substanzen rein weiß. Die Analyse des nitrosierten Dianisylaethylens lieferte Werte, wie sie die Summenformel forderte. Nun lag es nah anzunehmen, daß hier wie bei aliphatischen Nitrosoverbindungen und beim Nitrosobenzol in festem Zustand die Farblosigkeit auf Dimerisation zurückzuführen sei. Allein die Molekulargewichtsbe-

stimmung des Dyanisylderivates (n. Rast in Campher) zeigte genau das einfache Molekulargwicht an. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung aus Dianisylaethylen intensiv blau, die aus Methylendinaphtoxanthen intensiv rot. Diese Farberscheinung deuten mit sehr großer Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß in den Lösungen tatsächlich folgende Farbsalze vorhanden sind:



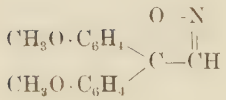
tiefblau

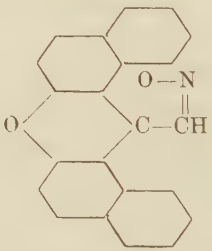


tiefrot

Diese Verbindungen wären die inoiden Zwischenprodukte, die, wie oben dargelegt nur bei großem Säureüberschuß in Lösung beständig sind. Die Farben stimmen aufs Beste mit der bisherigen Erfahrung überein. Dianisylbromaethylen löst sich intensiv karminrot in konzentrierter Schwefelsäure, Dianisylnitrosoaethylen intensiv blau.

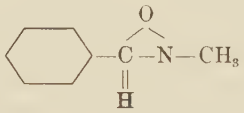
Folgende Konstitutionsformeln — die mit ausdrücklichem Vorbehalt vorgeschlagen seien — drücken die Eigenschaften der beiden nitrosierten Produkte befriedigend aus:





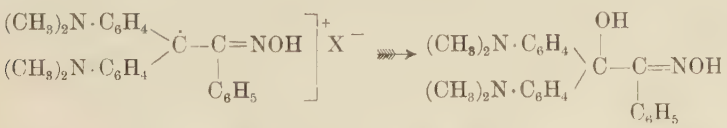
Diese Formeln stehen im Einklang mit dem Befund der Molekulargewichtsbestimmung, mit der Farblosigkeit und mit dem leichten Übergang in die farbigen Säureadditions-

produkte unter Ringsprengung. Etwas befremdlich kann vielleicht die Annahme eines Viererringes wirken. Es sei jedoch daran erinnert, daß auch den dimeren Nitrosokörpern und auch den Dimeren der Ketene und mehreren dimeren Acthylenderivaten z. B. den Truxillsäuren Viererringsstruktur zugeschrieben wird. Ferner sei darauf hingewiesen, daß Isoxime z. B.



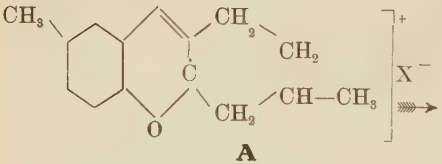
sogar als heterocyklische Dreierringe formuliert werden. Nun wurde versucht die tieffarbigen Isonitrososalze aus Tetrametyldiamindiphenylaethylen und dessen Methyl- und Phenylderivat (Verbindungen VI—VIII) durch Säureentzug in Nitrosoaethylene bezw. deren farblose Isomere überzuführen. Dies gelang jedoch in keinem Fall, trotz zahlreicher Abänderungen der Versuchsbedingungen. Wohl entstanden stets mehr oder weniger hellfarbene Produkte; doch gelang es, ausgehend von den Verbindungen VI und VII, überhaupt nicht ein einheitliches Abbauprodukt zu fassen. Wie weiter unten gezeigt werden wird, wäre bei der Einwirkung von Alkalien die Bildung von Michler'schem Keton denkbar gewesen. Aber auch diese Verbindung konnte nicht isoliert werden.

Dagegen gelang es aus Verbindung VIII ein Hydrolysenprodukt zu fassen und zwar das entsprechende Carbinol:

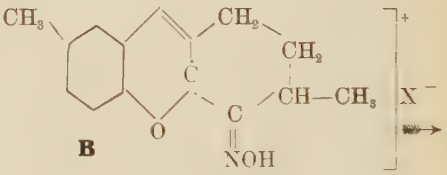


Die Hydrolyse wurde durchgeführt mit Soda, Natriummethylat, Piperidin u. a. Ein kristallines Produkt wurde nur bei der Hydrolyse mit Piperidin erhalten. Die Umkristallisation mußte besonders vorsichtig durchgeführt werden, da beim Erwärmen sehr leicht Znsammenbacken und Verharzung ein-

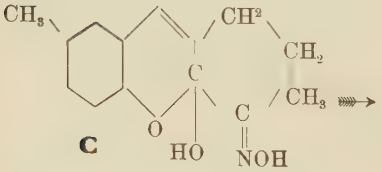
trat. Die Verbindung schmilzt bei 135°—136°. Sie bildet blaßgrüne Nadeln. Kurze Zeit nach der Darstellung löste sie sich in Eisessig mit intensiv blauer Farbe und auf Zusatz von Natriumperchlorat fiel das ursprüngliche Perchlorat wieder aus. Nach längerem Liegen traten diese Reaktionen jedoch nicht mehr oder nur noch in geringerem Maße ein, da sich das Carbinol allmählich zersetzte. Dieser zunächst eigenartig erscheinende Befund steht in bestem Einklang mit einer Beobachtung W. Borches aus dem Jahre 1916 [1]). Dieser stellte fest, daß beim Behandeln des Benzopyryliumsalzes A mit Amylnitrit (in Eisessig und Salzsäure) ein Isonitrososalz B entstand, welches schon mit Natriumacetat zum Isonitrosokarbinol hydrolysiert wurde:



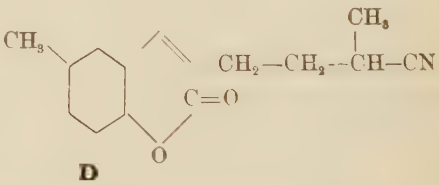
A



B

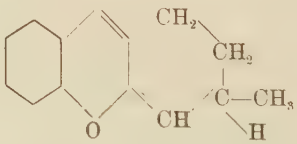


C



D

Verbindung A ist ein in der Methylgruppe substituiertes α-Methylbenzopyryliumsalz. Es ist aufzufassen als Säureadditionsprodukt an folgendes einseitig positiviertes Aethylen:

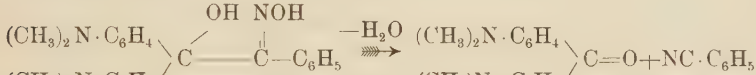


[1]) Ann. 411, 70—72 (1916).

Es gehört also grundsätzlich zur gleichen Verbindungsklasse wie das Tetramethyldiamino-β-phenylaethylen und aus der Analogie in der Konstitution erklärt sich die Analogie in der Bildung eines Isonitrososalzes und im Übergang des Letzteren in ein Carbinol.

Mit dem Carbinol führte Borsche eine interessante Reaktion durch. Mit Benzoylchlorid in Pyridin spaltete er Wasser ab. Dabei entstand unter Ringsprengung die Verbindung D. Es wurde also die ganze Seitenkette als Nitril abgesprengt und gleichzeitig eine Carbonylverbindung (Cumarinderivat) gebildet.

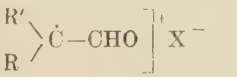
Diese Reaktion wurde nun auf unser Carbinol übertragen in der Erwartung, daß Aufspaltung in Michler'sches Keton und Benzonitril stattfände:



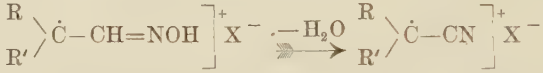
Allein, trotz verschiedenartigster Variationen der Bedingungen, gelang die Verwirklichung dieses Abbaus nicht. Es wurde gearbeitet mit Benzoylchlorid und Toluolsulfochlorid; das Carbinol wurde mit Alkalien behandelt, trocken in Nitrobenzol erhitzt; das Perchlorat wurde in absolutem Methanol mit Methylat umgesetzt: das Chlorid wurde mit 50%iger Schwefelsäure erwärmt u. s. w. Ein definiertes Produkt wurde nicht gefaßt; gelegentlich blieb unreines Carbinol übrig. Dieser merkwürdige Befund bedarf noch der weiteren Aufklärung.

Die Isonitrososalze

können aufgefaßt werden als Oxime der hypothetischen Aldehydocarbeniumsalze:

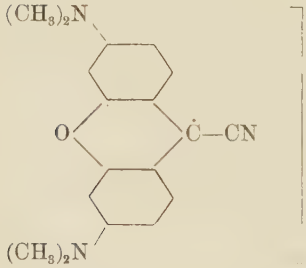


Aldoxime lassen sich bekanntlich durch Wasserabspalten in Nitrile überführen. Diese Reaktion kann gelegentlich zur Darstellung von Nitrilen benutzt werden; sie hat ferner große wissenschaftliche Bedeutung erlangt als Bestandteil des bekannten „Wohl'schen Abbaus". Demnach lag es nah, den Versuch zu unternehmen, auch die Isonitrososalze durch Wasserentzug in Nitrile d. h. in Cyancarbeniumsalze umzuwandeln:



Diese Salze sind deshalb interessant, weil sie sich mit Alkali leicht zu Carbonylverbindung abbauen lassen, sodann weil zu erwarten steht, daß sie sich unter geeigneten Bedingungen zu sehr verschiedenartigen Kondensationsreaktionen verwenden lassen.

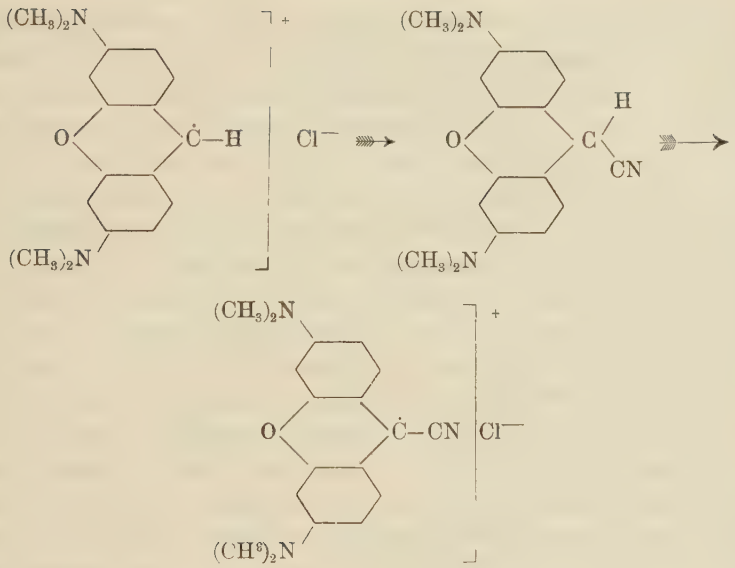
P. Ehrlich und L. Benda [1]) haben im Jahre 1913 einige derartige Cyancarbeniumsalze beschrieben z. B.:



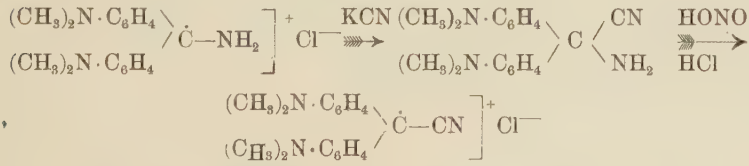
Cyanpyronin; Lösung tief blau.

Mit Alkali läßt dieses sich leicht zu dem sonst schwer zugänglichen Tetramethyldiaminoxanthon verseifen. Diese Cyancarbeniumsalze wurden erhalten durch Umsatz der entsprechenden Diarylcarbeniumsalze mit Cyancali zum nichtinoiden Leukocyanid und Oxydation des letzteren zum Farbsalz z. B.

[1]) Ber. 46, 1931 (1913).



In einer weiter zurückliegenden Arbeit[2]) wird für einen weiteren Vertreter dieser Farbsalzklasse, das Tetramethyldiaminodiphenylcyancarbeniumchlorid, eine bequeme Darstellungsweise angegeben.



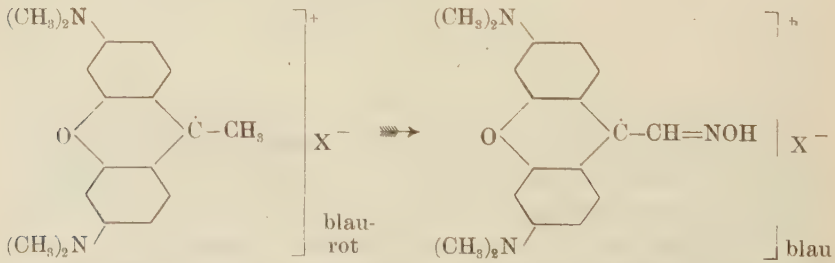
Auch dieses Salz läßt sich leicht zum Keton verseifen.

Es wurde nun versucht Isonitrososalze durch Wasserentzug zu Cyancarbeniumsalzen und weiterhin durch Hydrolyse und Blausäureabspaltung zur Carbonylverbindung abzubauen.

Zunächst wurde das Methylpyronin herangezogen. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Amylnitrit schlug tatsächlich die Farbe von intensiv blaurot nach violettblau um,

[1]) Ber. 27, 3294 (1894).

und die Betrachtung im Spektroskop zeigte neben der Absorption von unverbrauchtem Methylpyronin ein Sprektum, welches demjenigen des Cyanpyronins zum mindest außerordentlich ähnlich war. Bei der exakten Durchführung des Versuches ergab sich jedoch, daß der Umsatz nicht einheitlich verlief. Es entstanden immer wechselnde Mengen eines roten Nebenproduktes, und vor allem die blaue Lösung gab beim Zersetzen mit Alkalien kein Tetramethyldiaminoxanthon. Um aber doch zum Ziel zu kommen, wurden die Bedingungen in mannigfachster Weise abgeändert. Methylpyronin wurde umgesetzt mit Amylnitrit in Essigsäureanhydrid, unter Variation von Konzentration und Zeitdauer, in Eisessig, in Ameisensäure, auch in Pyridin, ferner in konzentrierter Schwefelsäure mit Nitroxylschwefelsäure. An Stelle des Farbsalzes wurde dessen Carbinolbase und auch die Leukobase, das Tetramethyldiaminomethylxanthen[1]), herangezogen. Im letzteren Fall sollten Oxydation und Nitrosierung mit salpetriger Säure in einem Arbeitsgang vor sich gehen. Bei diesem Versuch wurde ein verhältnismäßig sehr reines Blau erzielt; ein reines Farbsalz zu isolieren gelang aber auch hier nicht, und vor allem eine Verseifung zum Xanthon trat nie ein. Es kann wohl daraus die Vermutung abgeleitet werden, daß Cyanpyronin zum mindest nicht in nennenswerter Menge entstanden war, und daß sich nur das Isonitrososalz gebildet hatte, verunreinigt durch ein rotes, schwer abtrennbares Nebenprodukt;



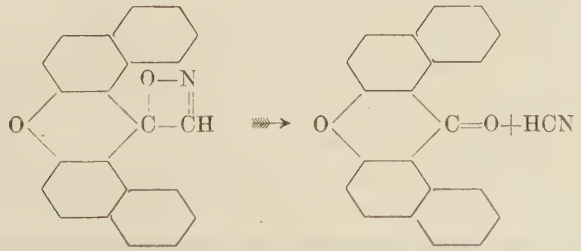

Dieses läßt sich anscheinend ebenso schwierig wie das oben besprochene Tetramethyldiaminophenyl-β-phenylisonitroso-

[1]) Ber. 27, 2895.

aethylenperchlorat zu der entsprechenden Carbinolverbindung abbauen. Dagegen kann bestätigt werden, daß das Cyanpyronin nach Ehrlich und Benda sich leicht hydrolysieren läßt. Die hier ausgesprochene Vermutung wird auch noch gestützt durch das Verhalten des Isonitrososalzes aus Tetramethyldiaminodiphenylaethylen. Zunächst ist die Farbe dieses Salzes derjenigen des Cyancarbeniumsalzes ganz außerordentlich ähnlich. Aus dem Isonitrososalz konnten wir, wie schon erwähnt mit Alkali kein Michler'sches Keton erhalten, dagegen glatt aus dem Cyancarbeniumsalz. Beim Erhitzen in Essigsäureanhydrid blieb das Isonitrososalz im wesentlichen unverändert. Auch Abbauversuche in Anlehnung an die Sandmeier'sche Reaktion (Erhitzen der essigsauren Lösung mit Kupfer oder Kaliumjodid) hatten keinen Erfolg.

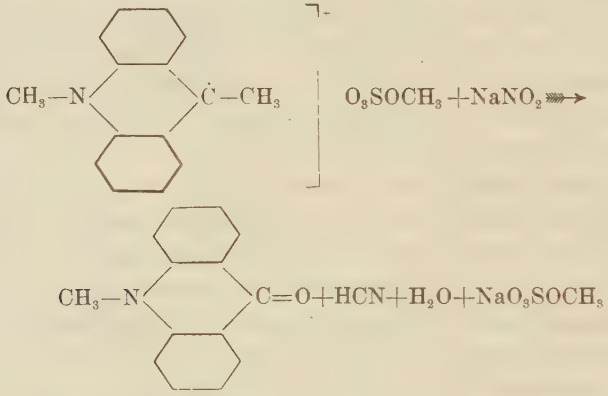
Aus diesen negativen Versuchen darf nun keineswegs der Schluß gezogen werden, daß sich die Isonitrososalze grundsätzlich nicht in Cyancarbeniumsalze überführen lassen und noch weniger, daß sich die Isonitrososalze grundsätzlich nicht zu Carboxylverbindungen abbauen lassen. Es sind lediglich noch nicht die Beziehungen zwischen Konstitution und Beständigkeit der Isonitrosogruppe ermittelt.

In zwei Fällen gelang nämlich der Abbau. Erhitzte man das Nitrosierungsprodukt des Methylendinaphtoxanthens längere Zeit mit 85%iger Ameisensäure, so zerfiel es in Dinaphtoxanthon:




Das Naphtoxanthon wurde in wesentlich reinerer Form erhalten als nach den anderen, wenig erfreulichen Darstellungsmethoden.

Geradezu überraschend glatt gelang aber die Darstellung des N-Methylacridons. Es genügte, zu einer siedenden wässrigen Lösung von 9,10-Dimethylacridiniummethylsulfat, Additionsprodukt von Dimethylsulfat an 9-Methylacridin) Natriumnitrit im Überschuß zu geben, damit nach wenigen Augenblicken das N-Methylacridon sich in nahezu quantitativer Ausbeute kristallin abschied. Es war sofort recht rein (Smp. 199° statt 203°), und konnte durch umkristallisieren leicht ganz rein erhalten werden:




Unter diesen Bedingungen zerfiel das Isonitrosoderivat so rasch, daß es sich überhaupt der Beobachtung entzog.

Die weiteren Untersuchungen des Abbaues der Nitrosierungsprodukte der Aethylene sollen einer späteren Zeit vorbehalten bleiben.

Anhang: Neben der Hauptuntersuchung wurden noch eine größere Zahl von Vorversuchen über die Kondensationsfähigkeit von Cyancarbeniumsalzen und Isonitrososalzen mit einseitig positivierten Aethylenen durchgeführt. Vor allem wurde das Cyanpyronin verwandt. Die Diskussion der einzelnen Beobachtungen — auch aus mehreren der negativ verlaufenen Versuche lassen sich eindeutig Schlüsse ziehen — soll nicht an dieser Stelle erfolgen. Die Versuche sollen als Grundlage für eine Arbeit über den Mechanismus der Kondensationsreaktion dienen. Bezüglich der Einzelheiten sei auf den Versuchteil verwiesen!

# EXPERIMENTELLER TEIL.

## Ausgangsmaterialien.

### 1.

### Dianisylaethylen.

Dianisylaethylen wurde uns in freundlicher Weise von Fräulein Dr. Grüne überlassen.

### 2.

### Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

Das Darstellungsverfahren von M. Freund und F. Mayer Ber. **39,** 1117, wurde dahin geändert, daß wir auf ein Mol Michler'schen Ketons fünf Mol Methylmagnesiumjodid einwirken ließen, um eine vollständigere Umsetzung zu erzielen. 25 g Jodmethyl wurden mit 4,2 g Magnesiumspänen zur Reaktion gebracht. In diese frisch gewonnenen Grignard-Lösung wurden 9 g Michler'sches Keton gegeben.

### 3.

### Tetramethyldiaminodiphenyl-β-methylaethylen.

Auch hier wurde die Vorschrift von M. Freund und F. Mayer zugrunde gelegt, doch war es auch hier nötig, die Grignard-Verbindung im Überschuß anzuwenden. Auf ein Mol Michler'sches Keton verwandten wir $4^1/_2$ Mol Grignard-Verbindung (12,3 g Keton, 25 g Aethylbromid und 5,5 g Magnesium).

### 4.

### Tetramethyldiaminodiphenyl-β-phenylaethylen.

Darstellung nach der Vorschrift von Madelung und Völker J. pr. Ch. **115,** 40. Die aus 25 g Benzylchlorid und 4,7 g Magnesium hergestellte Grignard-Lösung wurde mit 10,7 g Michler'schem Keton zur Reaktion gebracht.

5.

9-Methylacridin.

9-Methylacridin wurde nach der Vorschrift von A. Bernthsen Ann. **224,** 34 aus Diphenylamin und Eisessig unter Anwendung von Zinkchlorid als Kondensationsmittel synthetisiert. Die erstarrte Schmelze wurde nicht, wie in der Literatur angegeben, in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst, sondern sofort in einem Becherglas mit 800 ccm Wasser, dem 50 ccm 2n- Schwefelsäure zugesetzt wurde, überschichtet; dann wurde 2 Stunden gekocht, und die darüber stehende Flüssigkeit abdekantiert. Diese Operation wurde sechsmal ausgeführt, um das Acridin als Acridin-diphenyl-zinkchlorid-doppelsalz fast vollständig von der zurückbleibenden schwarzen Schmiere zu trennen. Durch Fällen mit Ammoniak bekamen wir nicht das gewünschte Acridin, sondern seine Molekülverbindung mit Diphenylamin.

Seine Trennung von der unerwünschten Komponente erfolgte über das Tartrat nach einem Verfahren von Königs Ber. **32,** 3607.

6.

9,10-Dimethylacridiniummethylsulfat.

9-Methylacridin addiert nach A. Albertini und R. Widmer Ber. 44, 2054 bei 80° Dimethylsulfat zu 9-Methyl-N-methylacridinmethylsulfat. Wir gaben soviel Dimethylsulfat zu der zu methylierenden Substanz, daß sich alles bei 70° löste. Bei 80° erstarrte die ölige Flüssigkeit zu einem Kristallbrei. Zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats wurde das doppelte Volumen Wasser hinzugegeben und solange erhitzt, bis die gesamte Flüssigkeitsmenge homogen wurde. Nach dem Erkalten schied sich 9-Methyl-N-methylacridinmethylsulfat ab. Dieser Körper wurde aus Wasser umkristallisiert.

7.

Methylpronin.

Zur Darstellung dieses Körpers verfuhren wir nach der Vorschrift von R. Möhlau und P. Koch Ber. **27,** 2895. In einigen Punkten wurde dieses Verfahren abgeändert. Statt 10 g Acetaldehyd verwandten wir 22 g Dimethylacetal. Um eine vollständigere Kondensation mit m-Dimethylaminophenol zu erzielen, wurde das Reaktionsgemenge neun Stunden erhitzt. Zur Oxydation eines Mols Acetaldehydtetramethylamidofluoromium wurden nur 80 % eines Mols Natriumnitritt verbraucht um eine Verharzung des Farbstoffes zu vermeiden.

8.

14-Methylendinaphtoxanthen.

Die Darstellung dieses Körpers wurde nach einer Vorschrift von Herrn Dr. Knipp am hiesigen Institut durchgeführt.

9.

1, 3, 3-Trimethyl-2-methylenindolin.

1, 3, 3-Trimethyl-2-methylenindolin (Fischer'sche Base) wurde uns in freundlicher Weise von der J. G. Farbenindustrie Leverkusen zur Verfügung gestellt.

10.

2-Methylbenzoxazoljodaethylat, 2-Methylbenzthiazoljodaethylat und 2-Methylbenzselenazoljodaethylat wurde uns in freundlicher Weise von J. G. Farbenindustrie Wolffen (Kreis Bitterfeld) überlassen.

11.

Pyronin.

Das technische m-Dimethylaminophenol mußte zwecks Reinigung einer Vakuumdestillation unterworfen werden; sonst bekamen wir bei der Kondensation mit Formaldehyd ein vollkommen verharztes Produkt. Die Vorschrift von J. Biehringer J. p. [2] **54,** 227 ff. erfuhr einige Abänderungen. Zur Steigerung der Ausbeute an Di-[p-dimethylamino-o-oxyphenyl-]-methan

wurde die alkoholische Lösung von Formaldehyd und m-Dimethylaminophenol über Nacht bei einer Temperatur von —5° stehen gelassen. Das auskristallisierte Produkt wurde abfiltriert, getrocknet und in konzentrierter Schwefelsäure erwärmt. Nach der Reaktion wurde die saure Lösung auf 3 kg. Eis gegossen, das sich in einem Fünfliterstutzen befand. Bis zur Abscheidung des Tetramethyldiaminoxanthens wurde mit konzentrierter Sodalösung neutralisiert, und die Flüssigkeit solange mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis sich der Niederschlag wieder auflöste. Um den Farbstoff bei der Oxydation sofort abzuscheiden, wurde die Lösung kalt unter Turbinieren mit Kochsalz gesättigt, und anschließend wurde eine 10% ige Natriumnitritlösung zufließen gelassen. Der Farbstoff schied sich an der Oberfläche ab und konnte abgeschöpft werden. Die geringe Farbintensität der Flüssigkeit zeigte an, daß der gesamte Farbstoff ausgefällt wurde.

12.

Cyanpyronin und Tetramethyldiaminoxanthon.

Cyanpyronin wurde nach P. Ehrlich und L. Benda Ber. **46,** 1939 aus dem oben gewonnenen Pyronin mit Cyankali hergestellt nnd als Eisenchloriddoppelsalz später zu Kondensationszwecken verwandt.

Dieses Farbsalz wurde nach Angaben derselben Autoren mit Natronlauge zu Tetramethylxanthon abgebaut.

13.

Tetramethyldiaminodiphenylcyancarbeniumchlorid.

Tetramethyldiaminodiphenylcyancarbeniumchlorid wurde nach einer Vorschrift von K. Albrecht Ber. **27,** 3294 von Auramin ausgehend über Hydrocyanauramin dargestellt.

## Versuche, Aethylene zu Ketonen abzubauen.

14.

Tetramethyldiaminodiphenylisonitrosoaethylenperchlorat.

2 g Tetramethyldiaminodiphenylaethylen wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung mit 0,9 g Amylnitrit ver-

setzt. Die blaue Farbe des gelösten Aethylens schlug in grün um. Zu dem Reaktionsgemisch gaben wir 2 g Natriumperchlorat, welches in möglichst wenig Wasser gelöst war. In kurzer Zeit kristallisierte das Tetramethyldiaminodiphenylisonitrosoaethylenperchlorat in wunderschönen, metallisch grün glänzenden Nadeln aus. Sie wurden aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 1,2 g dieses Körpers.

2 g Tetramethyldiaminodiphenylaethylen wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, mit 0,9 g Natriumnitrit, welches in möglichst wenig Wasser gelöst war, versetzt, und das Ganze wurde unter Kühlung umgeschüttelt. Darauf wurden 2 g Perchlorat, das in sehr wenig Wasser gelöst war, zugesetzt und über Nacht stehen gelassen. Es schieden sich keine Kristalle ab. Auf Wasserzusatz fielen Flocken mit goldbraunem Oberflächenglanz aus, welche auf Ton getrocknet wurden. Von drei Ansätzen von je 2 g des Tetramethyldiaminodiphenylaethylens wurden insgesamt 2 g des Tetramethyldiaminodiphenylisonitrosoaethylenperchlorats erhalten.

Um das Tetramethyldiaminodiphenylisonitrosoaethylenperchlorat sofort aus Eisessig, wie beim ersten Versuch, kristallisiert zu erhalten, wurden bei zwei Ansätzen von je 2 g Tetramethyldiaminodiphenylaethylen nur 20 ccm statt 50 ccm Eisessig unter sonst gleichen Bedingungen wie beim vorigen Versuch verwandt. Auch hier kristallisierte aber nichts aus. Darauf wurden zu jedem Ansatz etwa 80 ccm Benzol gegeben. Dabei schied sich ein feinkristallines Mehl und ein dunkelfarbiges Oel ab. Es wurde abfiltriert und mit Benzol gewaschen, wobei das Oel mit durch das Filter ging. Der Filterrückstand wurde auf Ton abgepreßt und dann mit Aether verrieben, um die letzten Reste von Benzol und Eisessig zu entfernen. Das kristalline Pulver war dunkelgrün, zeigte aber unter dem Mikroskop den schon bekannten grüngelben Oberflächenglanz. Aus den beiden Ansätzen wurden insgesamt 4,3 g Tetramethyldiaminodiphenylisonitrosoaethylenperchlorat

erhalten. Es wurde mehrere Male aus Methanol umkristallisiert. Smp. 163°—164°.

| Löslichkeitsverhältnisse in: | | Farbe der Lösung: |
|---|---|---|
| Wasser | unlöslich | |
| Benzol | unlöslich | |
| Chloroform | unlöslich | |
| Methanol | kalt gut löslich | grün |
| Pyridin | löslich | grün |
| Eisessig | wenig löslich | grün |
| conc. Schwefelsäure | löslich | gelb |
| conc. Ameisens. | kalt löslich | olivgrün |

Analyse:

4,895 mg Substanz: 9,835 mg $CO_2$, 2,390 mg $H_2O$.
11,509 mg Substanz: 4,075 mg AgCl.
$C_{18}H_{22}O_5N_3Cl$. Ber.: C = 54,60 %, H = 5,56 %, Cl = 8,91 %.
Gef.: C = 54,86 %, H = 5,46 %, Cl = 8,76 %.

15.

Tetramethldiaminodiphenyl-β-methylisonitroso-aethylenperchlorat.

2 g Tetramethyldiaminodiphenyl-β-methylaethylen wurde in 20 ccm Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0,5 g Natriumnitrit und 1 g Natriumperchlorat, die beide in möglichst wenig Wasser gelöst waren, unter Umschütteln und Kühlen zugegeben. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht stehen. Es schieden sich Kristalle mit grüngelbem Oberflächenglanz ab. Der Körper ließ sich nur im Vakuum aus Methanol umkristallisieren. Er war sehr hitzeempfindlich. Zersetzung oberhalb 150°.

| Löslichkeitsverhältnisse in: | | Farbe der Lösung: |
|---|---|---|
| Wasser | unlöslich | |
| Benzol | unlöslich | |
| Chloroform | unlöslich | |
| Methanol | kalt mäßig löslich | blau |
| Pyridin | löslich | grün |

| | | |
|---|---|---|
| Aether | unlöslich | |
| Eisessig | mäßig löslich | blau |
| conc. Schwefelsäure | löslich | braun |
| conc. Ameisens. | löslich | grün. |

Analyse:

4,608 mg Substanz: 9,440 mg $CO_2$, 2,740 mg $H_2O$.
12,220 mg Substanz: 4,360 mg AgCl.
$C_{19}H_{24}O_5N_3Cl$. Ber.: C = 55,86 %, H = 5,86 %, Cl = 8,67 %.
Gef.: C = 55,86 %, H = 6,65 %, Cl = 8,82 %.

16.

Tetramethyldiaminodiphenyl-β-phenylisonitroso-aethylenperchlorat.

2 g Tetramethyldiaminodiphenyl-β-phenylaethylen wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 0,4 g Natriumnitrit und 1 g Natriumperchlorat, die beide in möglichst wenig Wasser gelöst waren, unter Umschütteln und Kühlen versetzt. Die essigsaure Lösung nahm nach der Zugabe von Natriumnitrit eine dunkelblaue Farbe an. Über Nacht schieden sich wunderschöne Nadeln mit kupferfarbenem Oberflächenglanz ab. Ausbeute 2 g. Da der gewonnene Körper sich schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln löste und außerdem hitzeempfindlich war, wurde er ohne weiteres zur Analyse verwandt. Zersetzung oberhalb 250°.

| Löslichkeitsverhältnisse in: | | Farbe der Lösung: |
|---|---|---|
| Wasser | unlöslich | |
| Benzol | unlöslich | |
| Chloroform | unlöslich | |
| Alkohol | unlöslich | |
| Pyridin | gut in der Hitze löslich | blau |
| Eisessig | schwer löslich | blau |
| conc. Schwefelsäure | löslich | weingelb |
| conc. Ameisens. | schwer löslich | grün |

Analyse:

5,170 mg Substanz: 11,530 mg $CO_2$, 2,690 mg $H_2O$.

3,139 mg Substanz: 0,235 ccm N (24° 757 mm.)
13,832 mg Substanz: 4,015 mg AgCl.
$C_{24}H_{26}O_5N_3Cl$: Ber.: C = 61,08 %, H = 5,51 %, N = 8,90 %, Cl = 7,53 %.
Gef.: C = 60,82 %, H = 5,82 %, N = 8,47 %, Cl = 7,18 %.

17.

Tetramethyldiaminodiphenyl-β-phenylisonitroso-aethylenchlorid.

4 g Tetramethyldiaminodiphenyl-β-phenylaethylen wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 0,8 Natriumnitrit, das in sehr wenig Wasser gelöst war, versetzt. Dann wurden 20 ccm Wasser zugegeben. Der Farbstoff wurde mit 300 ccm konzentrierter Kochsalzlösung gefällt und über Nacht stehen gelassen. Er wurde abfiltriert und auf Ton gestrichen. Um die störenden Nebenprodukte, die ihm eine harzige Beschaffenheit gaben, zu entfernen, wurde er zunächst mit Benzol und dann mit Aether verrieben. Auf diese Weise bekamen wir ein zu weiteren Versuchen brauchbares Produkt von gleichem Aussehen wie das Perchlorat. Ausbeute 2,2 g.

| Löslichkeitsverhältnisse in: | | Farbe der Lösung: |
|---|---|---|
| Wasser | Hydrolyse | |
| Benzol | unlöslich | |
| Methanol | löslich | blau |
| Alkohol | mäßig löslich | blau |
| Pyridin | löslich | grün |
| Aether | schwer löslich | |
| Eisessig | schwer löslich | |
| conc. Schwefelsäure | löslich | gelb |

18.

Dianisylaethylen und salpetrige Säure.

15,2 g Dianisylaethylen wurde in 1,5 l Eisessig gelöst und allmählich mit 4,3 g festem Natriumnitrit versetzt. Erwärmen und jeglicher Überschuß an Natriumnitrit ist zu ver-

meiden, um das Entstehen dunkler, harziger Nebenprodukte auf ein Mindestmaß zu beschränken. Die Eisessiglösung wurde in 2 l Wasser gegossen, wobei ein gelber, harziger Körper ausfiel. Nach mindest zehnmaligem Umfällen aus Dioxan-Aether-Gemisch konnten wir ihn schließlich rein weiß erhalten. Ihn in kristalliner Form zu gewinnen, gelang uns nicht. Smp. 184°—186°.

In konzentrierter Schwefelsäure löste sich die Verbindung mit tiefer, reinkornblumenblauer Halochromie. Die Ausbeute an reinem Produkt war nur sehr gering. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden.

Ein genaues Einhalten der angegebenen Vorschrift ist erforderlich, da allzu leicht kein reines Produkt erhalten wird.

Analyse:

4,428 mg Substanz: 11,505 mg $CO_2$, 2,290 mg $H_2O$.
3,381 mg Substanz: 0,157 ccm N (24° 755 mm.)
$C_{16}H_{15}O_3N$: Ber.: C = 71,38 %, H = 5,58 %, N = 5,20 %.
Gef.: C = 70,86 %, H = 5,78 %, N = 5,25 %.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:
Substanz: 0,0152 g in Campher: 0,1964 g
Erstarrungspunkt des Camphers: 177,2
„ „ Gemisches: 166,1
Depression: 11,1
Molekulargewicht ber.: 269
„ gef.: 278

19.

Tetramethyldiaminodiphenylaethylenisonitrosoperchlorat und Alkali.

Der Versuch, Tetramethyldiaminodiphenylaethylenisonitrosoperchlorat analog dem Tetramethyldiaminodiphenylcyancarbeniumchlorid mit methanolischem Alkali u. ä. zu Michler'schen Keton abzubauen, gelang nicht. Es wurde kein definiertes Produkt erhalten.

20.

Tetramethyldiaminodiphenylisonitrosobenzylkarbinol.

Etwas Tetramethyldiaminodiphenyl-β-phenylisonitrosoaetylenchlorid wurde in Methanol gelöst und mit Soda geschüttelt. Die Lösung wurde fast farblos. Auf Wasserzusatz fiel die Carbinolbase aus. Es wurde versucht, diesen Körper in kristalliner Form zu gewinnen und zwar aus:

Toluol und Petrolaether,
Chloroform und Petrolaether,
Dioxan und Wasser.

Die Verbindung schied sich aber stets wieder amorph aus. In kristalliner Form wurde die Verbindung aber erhalten, wenn zur Säureabspaltung nicht Soda, sondern Piperidin benutzt wurde.

2 g Perchlorat wurde in 14 g Piperdin gelöst und die Lösung die Nacht über stehen gelassen. Durch Wasserzusatz wurden hellgelbe Flocken gefällt, die im Filter an der Oberfläche schnell grün wurden. Da dieses Rohprodukt sehr wärmeempfindlich war, mußte beim Umkristallisieren folgendermaßen verfahren werden: Die Substanz wurde zunächst in Aceton gelöst und dann Wasser zugegeben. Hierbei fiel die Verbindung bereits kristallin aus: sie war nun nicht mehr so empfindlich wie das Rohprodukt und konnte nun bei weiterem Umkristallisieren aus Aceton bis auf 50° erwärmt werden. Sie bildete hellgrüne Nadeln und löste sich in diesem Lösungsmittel mit grüner Farbe von geringer Intensität. Smp. 135° bis 136°.

Nach kurzem Liegen löste sich die Verbindung in Eisessig leicht in blauer Farbe auf, und mit Natriumperchlorat wurde aus dieser blauen Lösung das ursprüngliche Perchlorat zurückgewonnen. Nach längerem Liegen gelang die Rückgewinnung des Farbsalzes nicht mehr so gut.

Löslichkeitsverhältnisse in: Farbe der Lösung:
Wasser unlöslich

| | | |
|---|---|---|
| Benzol | löslich | schwach grüngelb |
| Chloroform | löslich | mäßig grün |
| Alkohol | mäßig löslich | schwach grün |
| Pyridin | löslich | schwach grüngelb |
| Aether | schwer löslich | |
| Eisessig | löslich | blau |
| Dioxan | löslich | grün |

Analyse:

2,722 mg Substanz: 0,258 ccm N (23° 765 mm.)
$C_{24}H_{27}O_2N_3$: Ber.: N = 10,82 %.
Gef.: N = 10,90 %.

Es wurde etwas Carbinol in Anilin gelöst und im Wasserbad erwärmt. Die Farbe ging von einem schmutzigen Grün in ein schmutziges Braun über. Beim Erhitzen über freier Flamme trat keine Änderung ein.

Es wurde etwas Carbinol in einem Anilin-Pyridin-Gemisch gelöst. Die braune Farbe trat schon in der Kälte auf. Erwärmen brachte keine Änderung.

Eine Probe des salzsauren Salzes des Carbinols wurde in viel Eisessig gelöst und zu dieser Lösung etwas Anilin zugesetzt. Beim Erwärmen änderte sich die Farbe von grünblau nach grünbraun.

In allen drei Fällen konnte ein einheitliches Reaktionsprodukt nicht gefaßt werden, sondern jedesmal nur harzige Stoffe.

Carbinolbase und p-Nitranilin wurden in Pyridin in der Siedehitze aufeinander einwirken gelassen. Eine Reaktion trat nicht ein.

Ebenfalls liegt ein Kondensationsversuch in Eisessig unter gleichen Bedingungen ohne Erfolg vor.

22.

Versuche zum Abbau des Tetramethyldiaminodiphenylisonitrosobenzylcarbinols bzw. seiner Salze.

a) mit Benzoylchlorid: Etwas Carbinol wurde in konzen-

trierter Salzsäure gelöst, und diese Lösung zur Fällung der Carbinolbase in überschüssigem konzentriertem Ammoniak gegossen. Der getrocknete Niederschlag wurde in Pyridin aufgenommen und mit Benzoylchlorid behandelt. Es wurden nur Harze erhalten, aus denen keine Spaltungsstücke (Michler'sches Keton und Benzoesäurenitril) erhalten werden konnten.

b) mit Toluolsulfochlorid: 1 g des im Vakuum über Phosphorpentaoxyd getrocknetes Carbinol wurden in 10 ccm Pyridin gelöst und mit 1 g p-Toluolsulfochlorid versetzt, dann eine Nacht stehen gelassen. Aufspaltung in Michler'sches Keton und Benzonitril trat nicht ein.

c) mit Kalilauge: Eine kleine Menge des durch Piperidin gewonnenen Carbinols wurde zwei Stunden mit methanolischer Kalilauge erwärmt. Darnach wurde die Lösung mit der doppelten Menge Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Durch Hinzufügen von Soda wurden braune Flocken gefällt. Aus diesen Michler'sches Keton zu isolieren mißlang.

d) in Nitrobenzol: $^1/_2$ g Carbinolbase wurde dreieinhalb Std. in Nitrobenzol gekocht, um eine Spaltung zu erzielen. Die nitrobenzolische Lösung wurde mit Salzsäure geschüttelt, um eventuell entstandenes Michler'sches Keton heraus zu lösen. Darauf wurde die salzsaure Lösung ammoniakalisch gemacht. Es viel ein brauner, amorpher Niederschlag aus, aus dem das gewünschte Keton nicht isoliert werden konnte.

e) mit Methylat: 1,5 g Perchlorat wurde eine halbe Std. mit 250 ccm Methanol in der Kälte geschüttelt. Unbeschadet eines nicht gelösten, geringen Rückstandes wurden 0,25 g Natriummethylat in methanolischer Lösung vorsichtig zugesetzt. Die Farbe der Lösung blieb zunächst blau, schlug dann plötzlich nach rot um und ging dann allmählich in ein wenig intensives, aber reines Grün über. Durch Zusatz von Wasser schieden sich grüne Flocken ab, die sich in Eisessig mit blauer Farbe lösten. Es wurde also das Acetat der Carbinolbase gebildet. Eine tiefergehende Reaktion war demnach nicht eingetreten.

1,5 g Perchlorat wurden in derselben Weise behandelt, wie beim ersten Versuch, nur daß jetzt 0,8 g Natriummethylat zugesetzt wurden. Da auch in diesem Falle keine wesentliche Änderung eintrat, wurde das Reaktionsgemisch vier Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz von Wasser fielen gelbe Flocken aus, die nicht in kristalline Form gebracht werden konnten.

1,5 g Perchlorat wurde in 250 ccm Methanol mit 0,2 g Natriummethylat am Rückfluß gekocht. Durch Wasser fielen Flocken aus, die nach dem Trocknen eine lehmgelbe Farbe zeigten. Es gelang nicht, diesen Körper zu kristallisieren oder aus ihm Michler'sches Keton zu isolieren.

Anscheinend hatte sich stets mehr oder weniger unreine Carbinolbase gebildet.

f) mit Schwefelsäure: $^1/_2$ g des Farbsalzes wurde in 30 ccm 50 %-iger Schwefelsäure gelöst und viereinhalb Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung zeigte eine stumpfrote Farbe. Sie wurde in die doppelte Menge Wasser gegossen und durch Filtrieren von Schmiere getrennt. Ammoniak fällte braune Flocken. Aus diesem konnte ein kristallisiertes Produkt nicht erhalten werden.

## 22.

## Versuche zur Synthese von Cyanpyronin.

a) aus Methylpyroninperchlorat in Essigsäureanhydrid: 10 g Methylpyroninperchlorat wurde in etwa 250 ccm Essigsäureanhydrid unter teilweiser Lösung suspendiert und unter Erhitzen auf dem Wasserbade mit der aequivalenten Menge Amylnitrit versetzt, wobei andauernd turbiniert wurde. Die Lösung wurde allmählich violettblau. Zur Umsatzzeit wurden vier Stunden verwandt. Dann wurde der größte Teil des Anhydrids im Vakuum abdestiliert und der Rest zur Fällung des Farbstoffes mit Äther versetzt. Der gefällte, körnige Niederschlag wurde noch mehrere Male mit Äther gewaschen. Mit

dem auf diese Weise gewonnenen Körper konnten wir durch Abbau kein Xanthon erhalten.

Auch die Lösungsfarben waren nach Ablauf der Reaktionszeit bei verschiedenen Versuchen unterschiedlich. Wir konnten Nüancen vom blaustichigen Rot bis zu fast reinem Blau beobachten. Aus diesem Grunde wurde dieser Versuch bei verschiedener Steigerung der Temperatur und bei verschiedener Zutropfgeschwindigkeit des Amylnitrits fünfmal durchgeführt, ohne eine wesentliche Änderung des Gesamtergebnisses zu erzielen.

b) aus Methylpyroninperchlorat in anderen Lösungsmitteln: Ähnliche kleine Handversuche wurden in Pyridin, Eisessig, Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt. Beim Pyridin und Eisessig wurde wie oben verfahren. In ameisensaurer Lösung wurde Amylnitrit zugesetzt und über Nacht stehen gelassen. In konzentrierter Schwefelsäure wurde statt Amylnitrit Nitrosylschwefelsäure angewandt und ebenfalls über Nacht stehen gelassen. Alle diese Versuche verliefen ergebnislos.

c) aus Methylpyroninacetat in Essigsäureanhydrid: Die Leukobase des Methylpyronins, das Tetramethyldiaminomethylxanthen, wurde ohne vorherige Isolierung in schwefelsaurer Lösung weiter oxydiert und aus dieser Lösung mit Ätznatron die Farbbase gefällt. Die feuchte Base löste sich in Essigsäureanhydrid mit roter Farbe. Auf Zusatz von Amylnitrit zur heißen Lösung trat eine intensive Blaufärbung auf. Ein Abbau zum Xanthon war jedoch nicht zu erzielen.

d) aus der Leukobase des Methylpyronins: 10 g Tetramethyldiaminomethylxanthen wurde in 150 ccm Essigsäureanhydrid, dem etwas Eisessig zugesetzt war, gelöst und nach Zugabe von 8,5 g Amylnitrit (zwei Mol zur Oxydation und Kondensation) auf dem Wasserbade erwärmt. Die Farbe schlug bald von Rot in reines Blau um und zwar wesentlich schöner als bei allen vorherigen Versuchen.

Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad schlug nach geringem Wasserzusatz ein in geringer Menge entstandenes, rotes Nebenprodukt nieder. Nach dem Abfiltrieren wurde der blauen Flüssigkeit verdünnte Salzsäure zugesetzt und darauf das Ganze auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei ging die schöne kornblumenblaue Lösungsfarbe in ein schmutziges Graublau über, und schließlich fiel eine harzige Substanz aus.

Der Versuch wurde nochmals durchgeführt ohne Salzsäurezusatz und versucht, das Cyanpyronin durch Aussalzen zu erhalten. Auch hier erhielten wir nur ein harziges Gemenge.

e) Vergleich mit Cyanpyronin nach Ber. **46,** 1931: Zum Vergleich wurde nach P. Ehrlich und L. Benda aus Pyronin G und Kaliumcyanid Cyanpyronin dargestellt und zum Xanthon abgebaut. Dieser Abbau verlief glatt. Dieser Körper zeigte den von den genannten Autoren angegebenen Schmelzpunkt. Das nach Ehrlich und Benda synthetisch hergestellte Cyanpyronin löste sich in Essigsäureanhydrid mit intensiv blauer Farbe und grünlicher Fluorescens. Hierin unterschied es sich von dem aus Methylpyronin gewonnenen blauen Farbstoff. Beide wurden im Spektroskop untersucht und zeigten nahezu gleiche Absorptionsbanden, die aber in ihrer Intensität stark verschieden waren. Die des normalen Cyanpyronins waren schärfer ausgeprägt, als die der aus Methylpyronin gewonnenen Substanz.

Zudem konnten wir beobachten, daß die Anhydridlösung mit dem Kondensationsprodukt aus Methylpyronin und Amylnitrit bei der Umsetzung mit Wasser zunächst einen blauen Farbstoff in das Wasser diffundieren ließ, der die gleiche grünliche Fluorescens aufwies wie das reine Cyanpyronin. Aber bald wurde die blaue Farbe durch sich lösende rote Nebenprodukte überdeckt und zum Verschwinden gebracht. Diese Beobachtung gelang nur einmal und später nicht mehr.

23.

Versuche zum Abbau des Tetramethyldiaminodiphenyl-isonitrosoaethylenperchlorats.

$^1/_2$ g Tetramethyldiaminodiphenylisonitrosoaethylenperchlorat wurde in 100 ccm Eisessig gelöst und mit $^1/_2$ g Naturkupfer C versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wurde zwei Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Gefäß war mit einer Vorlage verbunden, in der sich zum Auffangen von Blausäure Natronlauge befand. Die Lösungsfarbe blieb unverändert; Blausäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Beim Arbeiten mit Essigsäureanhydrid unter gleichen Bedingungen wurde ebenfalls kein Ergebnis erzielt.

In beiden Lösungsmitteln wurde dann mit Kupferacetat als Katalysator gearbeitet. Auch hier war ein Erfolg nicht zu verzeichnen.

Auch die Anwendung von Kaliumjodid unter gleichen Bedingungen führte zu keinem Resultat.

24.

Abbau von 14-Methylendinaphtoxanthen zu Dinaphtoxanthon.

4 g 14-Methylendinaphtoxanthen wurde in 50 ccm Eisessig gelöst und in der Kälte allmählich mit 0,9 g Natriumnitrit versetzt. Dabei flockte ein Teil des nitrosierten Produktes schon aus. Der Eisessig wurde mit Wasser verdünnt, um eine vollkommenere Ausfällung zu erzielen. Der auf diese Weise gewonnene Körper war amorph und von grauer Farbe. In organischen Lösungsmitteln war er unlöslich, sodaß eine Kristallisation nicht möglich war. Nur in Dioxan löste er sich etwas kolloidal. Durch Auskochen mit Aceton wurde er etwas heller, was wohl auf Herauslösen harziger Nebenprodukte beruhte. In konzentrierter Schwefelsäure gelöst, ergab er eine blutrote Halochromie. Auf eine Analyse wurde wegen der Schwierigkeit der Reinigung verzichtet.

Zum Abbau wurde das nitrosierte Produkt eine halbe Stunde mit 50 ccm 85%iger Ameisensäure gekocht, in der es

nur spurenweise löslich war. Dann wurde abfiltriert, und der Rückstand nochmals zwei Stunden in derselben Weise mit frischer Säure behandelt. So konnte eine befriedigende Umsetzung erzielt werden. Nach dem Erkalten der ameisensauren Lösung hatte sich das Abbauprodukt körnig abgeschieden. Es wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Danach wurde die Substanz in siedendem Methanol gelöst und von einem nicht löslichen, geringen Bodensatz getrennt. Durch Zusatz von Wasser fiel das Dinaphtoxanthon schon kristallin aus. Es wurde mehreremale aus Aceton umkristallisiert. Nadelförmige, schwach rot gefärbte Kristalle. Smp. 178°.

In konzentrierter Schwefelsäure löste es sich mit schwachbrauner Halochromie und stark grüngelber Fluorescens.

Analyse:

5,013 mg Substanz: 15,705 mg $CO_2$, 1,950 mg $H_2O$.

$C_{21}H_{12}O_2$: Ber.: C = 85,14 %, H = 4,05 %.

Gef.: C = 85,44 %, H = 4,35 %.

25.

## Abbau von 9, 10-Dimethylacridiniummethylsulfat zu 10-Methylacridon.

10 g 9,10-Dimethylacridiniummethylsulfat wurde in 400 Teilen siedenden Wassers gelöst, die Lösung rasch filtriert und abermals zum Sieden erhitzt. Dann wurde rasch eine Lösung von 20 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser hinzu gegossen und kurz umgerührt. Die Lösung schäumte kurz auf (Vorsicht, Abzug!), nach wenigen Augenblicken trübte sich die Flüssigkeit und N-Methylacridon schied sich in kleinen, feinen hellgelben Nadeln aus. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf dem Wasserbad lag ein bereits recht reines Produkt in einer Ausbeute von 90 % vor. Der Smp. des Rohproduktes war 199° (Smp. des reinen Stoffes 203°). Durch Umkristallisieren aus Methanol gelang die völlige Reinigung leicht.

Kondensationsversuche.

26.

Cyanpyronin und 9,10-Dimethylacridinmethylsulfat.

Verdünnte Lösungen von Cyanpyronin-eisenchlorid-doppelsalz und 9,10-Dimethylacridinmethylsulfat in Essigsäureanhydrid wurden zusammen 4 Std. erhitzt. Das Gemisch der Lösungen war grün. Eine Veränderung war während des Erhitzens nicht festzustellen. Ohne Erfolg verlief auch der gleiche Versuch in eisessigsaurer Lösung.

Die Kondensation schien in Pyridinlösung Erfolg zu versprechen. Später erwies sich jedoch, daß das entstandene Produkt nicht das gewünschte Kondensat war, sondern, daß es sein Entstehen einem anderen Reaktionsverlauf verdankte, nämlich der Einwirkung von Pyridin auf das Acridinsalz.

1 g Cyanpyronin und 1 g 9,10-Dimethylacridinmethylsulfat wurden sechs Std. in 40 ccm Pyridin zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Lösung, die zunächst ein grüner Mischton war, ging allmählich in grau und dann weiterhin in rot-orange über. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, wobei eine braun-orange Substanz von körniger Beschaffenheit ausfiel. Diese wurde abfiltriert, in Pyridin mit Kohle gekocht und nochmals mit Wasser gefällt. Der jetzt gewonnene Niederschlag wurde anfangs unter Zusatz von Kohle mehrere Male aus Aceton umkristallisiert, wodurch sich der Körper in rot-orangen, kristallinen Plättchen abschied.

| Löslichkeitsverhältnisse in: | | Farbe der Lösung: |
|---|---|---|
| Wasser | unlöslich | |
| conc. Salzsäure | unlöslich | |
| conc. Schwefelsäure | löslich | weingelb |
| Eisessig | löslich | rot-orange |
| Aceton | löslich | rot-orange |
| Chloroform | löslich | rot-orange |
| Nitrobenzol | löslich | rot-orange |
| Pyridin | löslich | rot-orange |

Zersetzungspunkt ca 230°.

Die geringe Löslichkeit in verdünnter Salzsäure veranlaßte uns, folgende Versuche durchzuführen:

1 g 9,10-Dimethylacridinmethylsulfat wurde in der gleichen Weise wie oben mit Pyridin unter Weglassung des Cyanpyronins behandelt. Dabei zeigte sich, daß aus dem Acridinderivat ein Produkt entstand, das in Aussehen, Löslichkeitsverhältnissen, Farbe der Lösungen und Zersetzungspunkt mit dem beim vorigen Versuch erhaltenen Stoff übereinstimmte.

27.

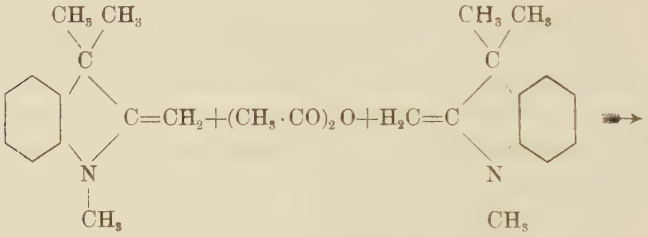
Cyanpyronin und Fischer'sche Base.

1 g Cyanpyronin wurde zusammen mit 0,5 g Fischer'scher Base vier Stunden in Pyridin gekocht. Die Farbe schlug von blau nach rotviolett um. Dann wurde die Pyridinlösung mit Petrolaether versetzt. Es fiel ein roter Niederschlag aus, der abfiltriert und auf Ton getrocknet wurde. Das trockene Produkt wurde mit heißer konzentrierter Salzsäure behandelt, wobei es zum Teil in Lösung ging. Vom ungelösten Rückstand wurde abfiltriert. Die Lösung wurde anschließend mit Ammoniak nahezu neutralisiert. Dabei fiel in geringer Menge ein Niederschlag aus. Nach der Filtration wurde die Lösung über Nacht stehen gelassen. Sie blieb schön klar. Auf dem Wasserbade wurde sie dann eingedampft. Der Farbstoff wurde mit Pyridin aufgenommen und diese Lösung vorsichtig mit Petrolaether versetzt. Der Körper schied sich jedoch nicht kristallin, sondern ölig ab.

1 g Cyanpyronin wurde diesmal mit 0,8 g Fischer'scher Base in 25 ccm Pyridin zwei Stunden gekocht. Neben viel Tetramethyldiaminoxanthon konnte in äußerst geringen Mengen ein Perchlorat gefaßt werden. Es war vermutlich das Salz des gesuchten Kondensationsproduktes und war, wenn wir es in etwas Ameisensäure auflösten und dann stark mit Wasser verdünnten, von roter Farbe und einer außerordentlich starken, gelben Fluorescens.

Bei einer genauen Wiederholung des Versuches unter den gleichen Bedingungen gelang es uns leider nicht, das Perchlorat nochmals zu fassen.

5 g Cyanpyronin und 4,2 g Fischer'sche Base wurden mit 25 ccm Essigsäureanhydrid 7 Stunden gekocht. Eine Kondensation zwischen Fischer'scher Base und Cyanpyronin fand nicht statt. Allerdings wurde die Lösung intensiv rot. Die Base reagierte anscheinend mit dem Anhydrid unter Bildung eines Astrafloxinderivates, wie aus der spektroskopischen Untersuchung hervorging:



Die sehr stark verdünnte Farbstofflösung zeigte im Spektroskop ein typisches astrafloxinartiges Spektrum, nämlich zwei scharfe Banden im Gelbgrün und Blaugrün.

28.

Cyanpyronin mit Fischer'scher Base in absolutem Methanol zu kondensieren mißlang.

29.

Kondensationsversuche mit den Perchloraten des nitrosierten Tetramethyldiaminodiphenylaethylens und seiner Derivate.

Angewandt wurden die Perchlorate des nitrosierten Tetramethyldiaminodiphenylaethylens, des Tetramethyldiaminodiphenyl-β-methyl- und -β phenylaethylens einerseits, Fischer'sche Base und 2-Methylbenzoxazoljodaethylat andererseits. Die Versuche wurden in Pyridin durchgeführt. In keinem Falle wurde eine Kondensation beobachtet.

30.

Cyanpyronin u. Methylcarbeniumsalze der Benzoxazolreihe u. ä.

Cyanpyronin reagierte nicht mit 2-Methylbenzoxazoljodaethylat, dem entsprechenden Thiazol- und Selenazolderivat und zwar weder in Eisessig, noch in Essigsäureanhydrid, noch in Pyridin.

Auch mit dem Methoxyderivat der Fischer'schen Base ($CH_3O$- in p-Stellung zu N) in Essigsäureanhydrid kondensierte das Cyanpyronin nicht.

31.

Kondensation von Tetramethyldiaminodiphenylcarbeniumchlorid mit Fischer'scher Base.

Kleine Vorproben zeigten, daß scheinbar eine Kondensation stattfand und zwar in Essigsäureanhydrid besser als in Eisessig.

5 g Tetramethyldiaminodiphenylcarbeniumchlorid wurde in 25 ccm Essigsäureanhydrid unter teilweiser Lösung aufgeschlämmt und mit 4,4 g Fischer'scher Base versetzt. Das Gemenge wurde vier Stunden zum leichten Sieden erhitzt. Danach wurden 26 ccm Wasser zugesetzt und gelinde erwärmt, um das Anhydrid in Essigsäure überzuführen. Nach Zusatz von 2 g 70%iger Überchlorsäure wurde die essigsaure Farblösung in Wasser gegossen, Das Kondensationsprodukt schied sich ölig an den Wänden des Gefäßes ab. Die wässrige Lösung zeigte noch die grüne Farbe von nicht umgesetztem Cyancarbeniumsalz. Die Kondensation war also nur teilweise erfolgt.

Der Versuch wurde nochmals durchgeführt; nur wurde jetzt sieben Std. erhitzt, um eine vollständigere Kondensation zu erzielen. Die durch Wasser zu Eisessig verseifte Anhydridlösung wurde in etwa 500 ccm Wasser gegossen.

Die harzigen Produkte von Versuch 1 und 2 wurden vereinigt, mit Alkohol gelöst und weitgehend eingeengt. Über Nacht schied sich der Farbstoff aus, aber nicht kristallin, sondern ölig. Das Harz wurde in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 500 ccm Aether gefällt. Dabei schied sich der Körper teils harzig teils körnig an den Wänden ab, sodaß er bequem mit dem Spatel herausgekratzt werden konnte. Er wurde dann mehreremale unter Aether solange verrieben, bis seine harzige Beschaffenheit verschwunden war. Das körnige Pulver wurde auf der Tonplatte getrocknet.

Zur Erzielung von Kristallen wurden folgende Versuche angestellt: Etwas Substanz wurde in Alkohol gelöst und Wasser zugegeben. Es kristallisierte nichts aus. Darauf wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst, Wasser bis zur schwachen Trübung zugesetzt und über Nacht stehen gelassen. Die Lösung behielt bis zum anderen Morgen die kolloidale Trübung.

Die Substanz wurde in Alkohol gelöst und dazu Aether gegeben. Amorphe Flocken fielen aus.

Ferner wurde in Chloroform gelöst, und Ligroin (130° bis 140°) hinzugefügt. Der Farbstoff schied sich über Nacht ölig ab.

Da störende Nebenprodukte die Kristallisation zu hindern schienen, wurde zu ihrer Entfernung folgende Operation durchgeführt:

Etwas Substanz wurde in ein trockenes Reagenzglas gegeben und in siedend heißes Wasser getaucht, wobei sie zu kleinen Kugeln zusammensinterte. Darauf wurde das gesamte Produkt in ein Gemisch von Äether und Benzol (2 : 1) zwei Stunden gekocht. Der Aether sollte die Siedetemperatur herabsetzen, um das Sintern des Körpers zu vermeiden, und das

Benzol sollte die harzigen Nebenprodukte herauslösen. Danach wurde eine kleine Probe in einem trockenen Reagenzglas in heißem Wasser erwärmt. Sie sinterte noch zusammen. Die Operation wurde wiederholt. Mit dem auf diese Weise präparierten Produkt wurden folgende Kristallisationsversuche vorgenommen: aus Methanol-Aether, Anhydrid-Aether und Chloroform-Aether. In allen Fällen schied es sich über Nacht in öliger Form ab.

Die spektroskopische Untersuchung des Produktes zeigte deutlich ein astrafloxinartiges Spektrum. Es hatte also in der Hauptsache wieder die Fischer'sche Base mit dem Essigsäureanhydrid reagiert.

Die Kondensation in absolut trockenem Pyridin verlief ebenfalls ergebnislos.

---

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof Dr. R. Wizinger, unter dessen Anleitung die vorgelegte Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für das stets bereite Wohlwollen, mit dem er die Arbeit gefördert hat, sowie für seine zahlreichen Anregungen meinen herzlichen Dank aussprechen.

---

# Lebenslauf.

Am 19. Juni 1906 wurde ich, Kurt Messner, zu Wuppertal-Elberfeld als Sohn des Kaufmannes Hans Messner und seiner Ehefrau Paula geborene Vieten geboren. Ich bin evangelischer Konfession.

Vom Frühjahr 1916 bis zum Frühjahr 1923 besuchte ich das staatliche Realgymnasium zu Wuppertal-Elberfeld, das ich im Frühjahr 1923 mit Obersekundareife verließ. Ich war dann im kaufmännischen Beruf tätig. Im Herbst 1926 trat ich wieder in die gleiche Anstalt ein und verließ sie im Frühjahr 1928 mit dem Reifezeugnis. Im Sommersemester des gleichen Jahres ließ ich mich an der Universität Würzburg immatrikulieren, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Im Sommersemester 1930 setzte ich mein Studium an der Universität Bonn fort und legte hier im Sommer 1931 das erste Verbandsexamen und im Sommer 1932 das zweite Verbandsexamen ab. Vom Wintersemester 1933/34 bis zum Sommersemester 1935 führte ich die vorliegende Dissertation aus. Das mündliche Examen bestand ich am 2. November 1935.